

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003583

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C08G 63/193

C08G 63/86

C08G 63/87

(21)Application number : 2000-184331

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 20.06.2000

(72)Inventor : SAKURAI HIROSHI
MIYOSHI TAKANORI
ISHIWATARI TOYOAKI
MATSUMURA SHUNICHI

(54) TOTALLY AROMATIC POLYESTER AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a totally aromatic polyester having excellent tone of color, and to provide a method of producing it.

SOLUTION: This totally aromatic polyester is obtained by melt-polymerizing an aromatic dicarboxylic acid, an aromatic diol and diaryl carbonate, all of which having specific structural formulae, in the existence of a specific pyridine compound and a specific germanium compound, under such conditions of the melt-polymerization that the finally arrived temperature is in the range of 270° C to 370° C, the pressure is maintained in the range of 1 Pa to 200 Pa, and the holding time at the finally arrived temperature is within 3 hours. The totally aromatic polyester has a specific structural unit, containing at least one free radical component having g-value of 2.0032 to 2.0037 in the polymer before heat treatment, and total amount of free radicals in 1 g of polymer is 1.0×10^{17} spins or less. The polymer after heat treatment contains free radicals having g-value of 2.0032 or less in an amount of 5.0×10^{16} spins or less, and the light absorbance at 400 nm of the solution dissolved 0.1 g of the polymer after heat treatment in 5 mL of dichloromethane is 0.1 or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3583

(P2002-3583A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 G 63/193

C 0 8 G 63/193

4 J 0 2 9

63/86

63/86

63/87

63/87

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2000-184331 (P2000-184331)

(22) 出願日

平成12年6月20日 (2000.6.20)

(71) 出願人

000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者

櫻井 博志

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者

三好 孝則

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人

100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全芳香族ポリエステルおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 色調に優れる全芳香族ポリエステルおよびその製造方法を提供すること。

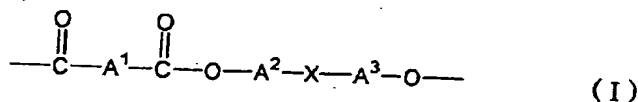
【解決手段】 特定の構造式を有する芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、ジアリールカーボネート、特定のピリジン化合物およびゲルマニウム化合物の存在下溶解重合を行い、かつ溶解重合の際の最終到達温度を270℃以上370℃以下、圧力を1Pa以上200Pa以下に保ち、最終到達温度での保持時間を3時間以内とすることによって得られる全芳香族ポリエステル。該全芳香族ポリエステルは特定の構成単位を有し、加熱処理前のポリマー内にg値が2.0032~2.0037のラジカルを少なくとも1成分以上有し、ポリマー1g中の全ラジカル量が 1.0×10^{17} spins以下である。かつ加熱処理後のポリマー内にg値が2.0032のラジカルを 5.0×10^{16} spins以下含有し、加熱処理後のポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度が0.1以下である全芳香族ポリエステルである。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構成単位(I)

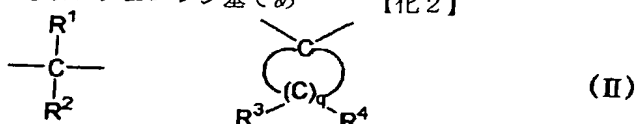
【化1】



【上記式(I)中のA¹は置換されてもよい芳香族基であり、A²、A³は各々置換されてもよいフェニレン基である。

Xは下式群(II)

【化2】



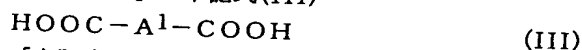
から選ばれる基を表す。上記式群(II)中のR¹、R²、R³およびR⁴は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5または6のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基および炭素数7~12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。qは4~10の整数を示す。】の繰り返し単位を含むポリマーであり、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶媒(重量比60/40)中、濃度1.2g/100mlで35℃にて測定した還元粘度が0.5dl/g以上、2.0dl/g以下、かつ150℃、0.13Pa下で60分間熱処理した後のポリマー内に、電子スピン共鳴スペクトル測定を行った際のラジカルのg値が2.0032のラジカルを5.0×10¹⁶ spins/g以下含有することを特徴とする全芳香族ポリエステル。

【請求項2】 熱処理前の該ポリマー内に、g値が2.0032~2.0037のラジカルを少なくとも1成分以上含有し、かつポリマー1g内の全ラジカル量が1.0×10¹⁷ spins以下であることを特徴とする請求項1記載の全芳香族ポリエステル。

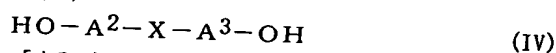
【請求項3】 150℃、0.13Pa下で60分間熱処理した後のポリマー0.1gを、5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の波長400nmの吸光度が0.1以下であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の全芳香族ポリエステル。

【請求項4】 請求項1においてA¹が置換されてもよいフェニレン基、A²、A³が共にフェニレン基を表し、Xがイソプロピレン基またはシクロアルキレン基から選ばれる1種の基であることを特徴とする請求項1記載の全芳香族ポリエステル。

【請求項5】 下記式(III)

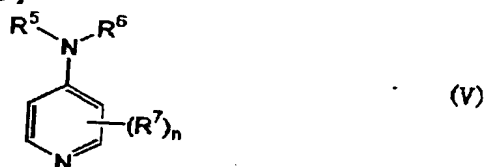


【上記式(III)中のA¹は上記式(I)における定義と同じである。】で示される芳香族ジカルボン酸(a)と下記式(IV)



【上記式(IV)中のA²、A³、Xは上記式(I)における定義と同じである。】で示される芳香族ジオール(b)、およびジアリールカーボネート(c)を、下記式(V)

【化3】



【上記式(V)中、R⁵、R⁶は、各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基および炭素数7~12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。また、R⁵とR⁶との間に結合があってもよい。R⁷は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基および炭素数7~12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。nは1~4の整数を示す。】で示されるピリジン系化合物およびゲルマニウム化合物の存在下で熔融重合を行い、かつ熔融重合する際の最終到達温度を270℃以上370℃以下、圧力を1Pa以上200Pa以下に保ち、最終到達温度での保持時間を3時間以内とすることを特徴とする請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

【請求項6】 芳香族ジカルボン酸(a)、芳香族ジオール(b)およびジアリールカーボネート(c)を、下記式(1)、(2)

$$0.1 \leq A/B \leq 1.1 \quad (1)$$

$$0.8 \leq (A+B)/C \leq 1.2 \quad (2)$$

【上記数式(1)、(2)中、Aは芳香族ジカルボン酸(a)、Bは芳香族ジオール(b)、Cはジアリールカーボネート(c)の各モル数である。】を同時に満足するモル比で使用することを特徴とする請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の全芳香族ポリエステルの製造方法。

【請求項7】 芳香族ジカルボン酸(a)、芳香族ジオール(b)およびジアリールカーボネート(c)を、下記式(3)、(4)

$$0.95 \leq A/B \leq 1.05 \quad (3)$$

$$1.8 \leq C/A \leq 2.2 \quad (4)$$

(3)

【上記数式(3)、(4)中、Aは芳香族ジカルボン酸(a)、Bは芳香族ジオール(b)、Cはジアリールカーボネート(c)の各モル数である。】を同時に満足するモル比で使用することを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の全芳香族ポリエステル製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、全芳香族ポリエステル、およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、耐熱性、靱性、機械的特性さらに色調に優れた非晶性全芳香族ポリエステル、およびその効率的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、耐熱性が高く機械的強度の優れたエンジニアリングプラスチックに対する要求性能が高まっている。耐熱性の非晶性エンジニアリングプラスチックの1つとして、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールに由来するポリエステルである非晶性全芳香族ポリエステルがある。

【0003】例えば、芳香族ジオールとして2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノール類を用い芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸とイソフタル酸を用いて合成された非晶性全芳香族ポリエステルは、比較的バランスのとれた特性を有しており、各種の用途に用いられている。

【0004】これら非晶性全芳香族ポリエステルの製造方法については、従来種々の研究が行なわれ、その中で芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物と芳香族ジオールとの界面重縮合法が工業化されている。この界面重縮合法は低温で実施でき、高分子量体を得やすく、得られるポリマーも低着色であるという特徴を有しているが、原料であるジカルボン酸ジクロライドの合成及び精製に複雑な操作が必要であるため製造コストが高くなるという問題点を有する。更にこの界面重縮合法で反応溶媒として通常用いられている塩化メチレンは、環境・衛生上の問題がある化学物質であり、その取り扱いに十分な注意が必要である。しかし、その沸点が40℃と非常に低いため、非晶性全芳香族ポリエステルの製造時に使用した塩化メチレンを完全にリサイクルできる閉鎖系にするには多大の費用がかかる。

【0005】そこで、これらの非晶性全芳香族ポリエステルの熔融重合法によって製造する方法が検討されている。しかしながら、芳香族ジカルボン酸とビスフェノール等の芳香族ジオールとから直接熔融重合法でポリマー

を得ようとする、芳香族ジカルボン酸の溶解性が低いため、反応を高温で行なわなければならない、しかも反応に長時間を必要とする。また、重合反応中に昇華物を生じ、それらの除去に多大の費用を必要とする。

【0006】それゆえ、実際に非晶性全芳香族ポリエステルの製造するには、(1)あらかじめ芳香族ジカルボン酸成分のジアリールエステルと芳香族ジオールとを反応させる方法や、(2)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールの低級脂肪族ジカルボン酸エステルとを反応させる方法、さらには、(3)(2)の別方法として、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとを反応させる際に低級脂肪族カルボン酸無水物を加える方法等が採用されている。しかし、上記の方法(1)、(2)では原料をあらかじめエステル化せねばならず、コスト高の原因となっている。また、方法(2)、(3)では反応中に低級脂肪族カルボン酸が生じるため装置の腐食が生じやすく、また得られるポリマーの末端カルボン酸濃度が高い等の問題がある。

【0007】この問題を解決する手段として、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールにジアリールカーボネートを加えて反応させる方法が提案されている。しかしこの方法で行っても、色相の優れたポリマーを得ることは難しかった。さらに色相を改善する方法として、例えば特開平3-128926号公報では、ボラン-第3級アミン錯塩化合物および/または第4級アンモニウムボロハイドライド化合物を触媒として、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオール、ジアリールカーボネートを反応させる全芳香族ポリエステルの製造方法が報告されている。しかしながら、上述方法で作成した全芳香族ポリエステルの色調はまだ十分ではない。

【0008】

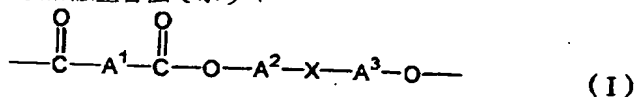
【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよびジアリールカーボネートを熔融反応せしめて得られる、色調に優れた非晶性全芳香族ポリエステルの提供することにある。また本発明の別の目的は、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよびジアリールカーボネートを熔融重合せしめて、色調に優れた非晶性全芳香族ポリエステルの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するものであって、下記構成単位(I)

【0010】

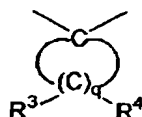
【化4】



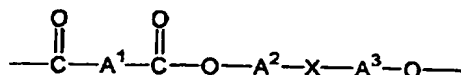
【0011】【上記式(I)中のA¹は置換されてもよい芳香族基であり、A²、A³は各々置換されてもよいフェニ

レン基である。Xは下式群(II)

【0012】

$$\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^2 \end{array}$$
R5N(R6)c1cc(R7)ccn1

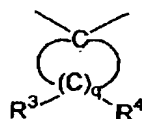
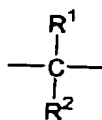
【化7】



【0022】

(5)

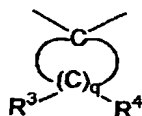
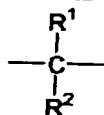
【化8】



(II)

【0023】から選ばれる基を表す。上記式群(II)中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5または6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。 q は4～10の整数を示す。]

【0024】構成単位(I)中の A^1 はフェニレン基、ナフチレン基、ジフェニレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルホン基、ジフェニレンインダン基等の炭素数6～20までの2価の芳香族基から選ばれる1種



(II)

【0027】から選ばれる基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に水素原子；塩素、フッ素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5または6のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基；ベンジル基等の炭素数7～12のアラルキル基から選ばれる。 q は4～10の整数を示す。これらの中でイ

の基を表す。該芳香族基は、水素の一部または全部がメチル基等の炭素数1～3のアルキル基や、塩素、フッ素等のハロゲン原子等で置換されてもよい。構成単位(I)中の A^2 及び A^3 は各々独立にフェニレン基であり、メチル基等の炭素数1～3のアルキル基や塩素、フッ素等のハロゲン原子等の置換を有していてもよい。これらの中で A^1 は置換されてもよいフェニレン基を、 A^2 及び A^3 はフェニレン基の組み合わせが特に好ましい。

【0025】Xは下記式群(II)

【0026】

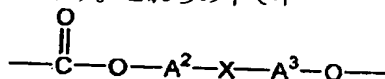
【化9】

ソプロピレン基またはシクロアルキレン基が特に好ましい。

【0028】本発明の全芳香族ポリエステルは上記構成単位(I)を有しているが、生成するポリマーの機械的特性や耐熱性等の物性を損なわない範囲で（例えば1モル%以上50モル%以下の割合で）下記構成単位(VI)

【0029】

【化10】



(VI)

【0030】[上記式(VI)中の A^2 、 A^3 、Xは上記式(I)における定義と同じである。]を含んでも構わない。したがって本発明で言う「全芳香族ポリエステル」とは一部に全芳香族ポリカーボネート繰返し単位を持つものも包含する。

【0031】本発明の全芳香族ポリエステルは、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン混合溶媒（重量比60/40）中、1.2g/100mlの濃度で35℃にて測定した還元粘度が0.5dl/g以上2.0dl/g以下である。還元粘度が0.5dl/gより低いと得られたポリマーの耐熱性、靱性が不十分であり、2.0dl/gをこえると熔融粘度が高すぎて成形が困難になり好ましくない。実用上、ポリマーの還元粘度は0.6dl/g以上1.9dl/g以下、さらに好ましくは0.7dl/g以上1.8dl/g以下である。

【0032】本発明の全芳香族ポリエステル内には、ラジカルの g 値が2.0032～2.0037である、安定ラジカル種が少なくとも1成分以上存在し、この範囲外の g 値を示すラジカルは検出されない。現在工業化さ

れている界面重縮合法で作られた非晶性全芳香族ポリエステルも、ポリマー骨格内にラジカルを有する。しかしこのラジカルは、本発明の製造法で作成したポリマー骨格内のラジカルとは、ラジカルの g 値の観点から、明らかに異なる。本発明者らは、本発明で製造したポリマー1g内の全ラジカル量が 1.0×10^{17} spinsをこえると、ポリマーの色彩が著しく悪くなることを見出した。色彩の優れたポリマーを得るためには、ポリマー1g内の全ラジカル量を、 1.0×10^{17} spins以下、さらには 0.8×10^{17} spins以下とすることが好ましい。

【0033】さらに本発明の全芳香族ポリエステルは、150℃、0.13Pa下で熱処理すると、ポリマー内のラジカル量がしだいに減少していく。しかし、同条件下で60分間熱処理すると、ラジカル量の減少は止まり、以後60分間以上処理してもポリマー内のラジカル量は不変となる。熱処理によるラジカルの減少量は、ポリマー着色の程度や重合触媒により異なるが、熱処理前の全ラジカル量のおおよそ10～70%程度である。熱

(6)

処理で消滅せず、ポリマー骨格内に安定に残ったラジカルのg値は2.0032である。

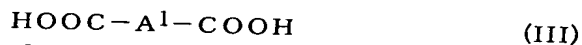
【0034】本発明者らは、150℃、0.13Pa下で60分間熱処理した後のポリマー内のラジカル量を、該ポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度に対してプロットした結果、両者の間に直線関係があることを見出した。

【0035】本発明の全芳香族ポリエステルにおいて、色彩の優れたポリマーを得るためには、150℃、0.13Pa下で60分間熱処理した後のポリマー1g内のラジカル量を 5.0×10^{16} spins以下、さらに好ましくは 2.0×10^{16} spins以下とすることにより得られることを見出し、本発明に到達した。

【0036】また該ポリマーは、加熱処理後のポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度が0.1以下、さらには0.05以下とすることが好ましく選ばれる。

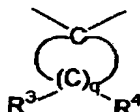
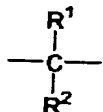
【0037】本発明の別の目的は、上述全芳香族ポリエステルの製造方法を提供することある。以下、上述全芳香族ポリエステルの製造方法について詳細に述べる。

【0038】上述全芳香族ポリエステルの製造には、下記式(III)で表される芳香族ジカルボン酸(a)が使用される。



【上記式(III)中のA¹は上記式(I)における定義と同じである。】

【0039】上記式(III)のA¹は具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、ジフェニレン基、ジフェニレンエー



(II)

【0043】から選ばれる基を表わす。R¹、R²、R³およびR⁴は、各々独立に水素原子；塩素、フッ素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5または6のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基；ベンジル基等の炭素数7～12のアラルキル基から選ばれる。qは4～10の整数を示す。

【0044】このような芳香族ジオール(b)としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が具体的に例示され、これらのうち、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンが好ましい。これらの芳香族ジオールも、単独で用いても

テル基、ジフェニレンスルホン基、ジフェニレンインゲン基等の炭素数6～20の二価の芳香族基である。また該芳香族基は、水素の一部または全部がメチル基等の炭素数1～3のアルキル基や塩素、フッ素等のハロゲン原子等で置換されてもよい。このような芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等を具体的に挙げることができる。これらの芳香族ジカルボン酸は単独で用いても、複数を同時に用いてもよい。なかでも良好な非結晶性ポリマーを得る上で、特に、テレフタル酸とイソフタル酸を同時に用いることが望ましい。

【0040】一方、本発明の方法で用いられる芳香族ジオール(b)は、下記式(IV)で表わされるものである。
 $\text{HO}-\text{A}^2-\text{X}-\text{A}^3-\text{OH}$ (IV)

【上記式(IV)中のA²、A³、Xは上記式(I)における定義と同じである。】

【0041】上記式(IV)のA²、A³は各々独立にフェニレン基であり、該フェニレン基は、水素の一部または全部が、メチル基等の炭素数1～3のアルキル基や、塩素、フッ素等のハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。またXは下記式群(II)

【0042】

【化11】

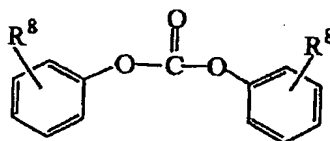
複数を同時に用いてもよい。

【0045】本発明の方法では、生成するポリマーの機械的特性や耐熱性等の物性を損なわない範囲(例えば、1モル%以上、15モル%以下)で、上記の芳香族ジオールの一部を、ヒドロキノン、4,4-ジヒドロキシビフェニル等の他の芳香族ジオールと置き換えてもよい。

【0046】また、本発明の方法で用いられるジアリールカーボネート(c)は、例えば、下記式(VII)で表される化合物である。

【0047】

【化12】



(VII)

【0048】【上記式(VII)中のR⁸は、それぞれ、互い

(7)

に同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、エステル基、あるいは炭素数1～6のアルキル基から選ばれる基である。]

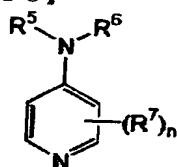
【0049】上記式中のR⁸は具体的には水素；塩素、フッ素等のハロゲン原子；水酸基；カルボキシル基；メチルエステル基、エチルエステル基等の炭素数1～6のエステル基；メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6の低級アルキル基等で置換されていてもよい。

【0050】このようなジアリールカーボネート(c)としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられるが、これらのうちでもジフェニルカーボネートが特に好ましい。これらのジアリールカーボネートは単独で用いても、複数を同時に用いてもよい。

【0051】本発明の方法において、上記の化合物(a)、(b)および(c)の熔融重合反応を下記式(V)

【0052】

【化13】



(V)

【0053】[上記式(V)のR⁵, R⁶は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基から選ばれ、これらR⁵とR⁶との間に結合があってもよい。R⁷は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基から選ばれる。nは1～4の整数を示す。]で示されるピリジン系化合物およびゲルマニウム化合物の存在下で行うことを最大の特徴とする。

【0054】上記式(V)で示されるピリジン系化合物としては、例えば、4-アミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、4-ピペリジノピリジン、4-ピロリノピリジン、2-メチル-4-ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。これらのうち、4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジンが特に好ましい。上記ピリジン系化合物(V)を使用する場合、ピリジン系化合物単独では重合度が上がり難い場合があるので、従来より公知のエステル交換触媒を組み合わせると、重合速度が上がり重合時間を短くすることが可能なため着

色が少なくなり、より好ましい。このようなエステル交換触媒としては例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、スズ、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、チタン等の単体、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酢酸塩、アルキル化合物等の無機酸塩類、有機酸塩類、錯塩類などがあげられる。これらの化合物の中で特にアルカリ金属、アルカリ土類金属、錫の化合物が好ましく、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、ジ-n-ブチルスズジアセテートがさらに好ましい。

【0055】上記ピリジン系化合物やエステル交換触媒の使用量は、それぞれ独立に、いわゆる触媒量でよいが、上記芳香族ジカルボン酸成分(a)1モルに対して、0.000001モルから0.05モルが好ましく、0.00001モルから0.005モルが特に好ましい。

【0056】本発明の製造方法では、ポリマーの重合度は反応後期のエステル交換反応により著しく向上する。しかし、この反応と並行してポリマーの着色原因となるラジカル種形成が副反応として進行する。本発明者らは、上記式(V)で示されるピリジン系化合物と特定のゲルマニウム化合物を併用することがより効率的にラジカル種形成の副反応を押さえ、かつエステル交換反応を効率よく進行させることを見出した。本発明で使用するゲルマニウム化合物としては、ゲルマニウム、酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムメトキシド、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムナイトライド、四フッ化ゲルマニウム等を例示することができる。これらのうち、特に酸化ゲルマニウムが好ましい。ゲルマニウム化合物の使用量は、いわゆる触媒量でよいが、上記ジカルボン酸成分(a)1モルに対して、0.000001モルから0.005モルが好ましく、0.00001モルから0.0005モルがさらに好ましい。

【0057】本発明の方法では、上記の化合物(a)、(b)および(c)を、下記式(1)、(2)

$$0.1 \leq A/B \leq 1.1 \quad (1)$$

$$0.8 \leq (A+B)/C \leq 1.2 \quad (2)$$

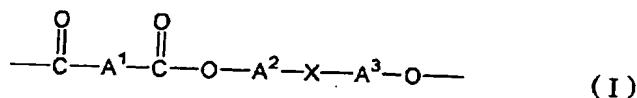
[式中、Aは芳香族ジカルボン酸(a)、Bは芳香族ジオール(b)、Cはジアリールカーボネート(c)の各モル数である。]が同時に成立するようなモル比で使用することが好ましい。

【0058】ここで、上記式(1)は芳香族ジカルボン酸(a)と芳香族ジオール(b)との仕込みモル比を表わしている。この比(A/B)が1に近いとき、具体的には、 $0.95 \leq A/B \leq 1.1$ のとき、好ましくは $0.95 \leq A/B \leq 1.05$ のとき、得られるポリマーは実質的に下記式(I)

【0059】

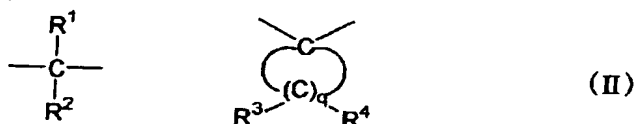
【化14】

(8)



【0060】 [上記式(I)中のA¹は置換されてもよい芳香族基であり、A²、A³は各々置換されてもよいフェニレン基である。Xは下式群(II)]

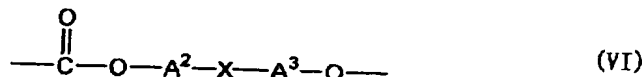
【0061】
【化15】



【0062】 から選ばれる基を表す。上記式群(II)中のR¹、R²、R³およびR⁴は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5または6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。qは4～10の整数を示す。]で表される繰り返し単位からなる全芳香族ポリエステルとなる。

【0063】 一方、芳香族ジカルボン酸(a)が芳香族ジオール(b)より少ないとき、具体的には、0.1 ≤ A/B < 0.95のとき、とりわけ好ましくは0.2 ≤ A/B < 0.95のとき、得られるポリマーは上記式(I)で表される構成単位と下記式(VI)

【0064】
【化16】



【0065】 [上記式(VI)中のA²、A³、Xは上記式(I)における定義と同じである。]で表される構成単位の混合物からなる全芳香族ポリエステル、つまり実質的には全芳香族ポリエステルカーボネートとなる。したがって、本発明で言う「全芳香族ポリエステル」とは一部に(例えば1モル%以上50モル%以下の割合で)全芳香族ポリカーボネート繰り返し単位を含むものも包含する。

【0066】 上記モル比(A/B)が0.1より小さいと、得られるポリマーの耐熱性が低下し、モル比(A/B)が1.1より大きいと、ポリマーの重合度が上がり難くなるので、好ましくない。本発明者らの研究では、上記式(1)において、0.2 ≤ A/B ≤ 1.05の範囲が特に好適であることが判明している。

【0067】 一方上記式(2)は、ジアリールカーボネート(c)のモル数に対する、芳香族ジカルボン酸(a)と芳香族ジオール(b)とのモル数の和の比を表わしている。この比(A+B)/Cが0.8より小さいと得られるポリマーの着色が激しくなり、また1.2より大きいと生成するポリマーの重合速度が遅くなりやすいので、何れも好ましくない。上記式(2)において、0.9 ≤ (A+B)/C ≤ 1.15の範囲が特に好適である。

【0068】 本発明の方法ではさらに、上記の化合物(a)、(b)および(c)を、下記2つの関係式

$$0.95 \leq A/B \leq 1.05 \quad (3)$$

$$1.8 \leq C/A \leq 2.2 \quad (4)$$

[式中、Aは芳香族ジカルボン酸(a)、Bは芳香族ジオール(b)、Cはジアリールカーボネート(c)の各

モル数である。]が同時に成立するようなモル比で使用することによっても、上記式(I)の繰り返し単位を有する全芳香族ポリエステルを好適に製造することができる。

【0069】 上記式(3)は最終的に得られるポリエステル中の芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの比が実質的に1となるために必要である。また、上記式

(4)における芳香族ジカルボン酸(a)とジアリールカーボネート(c)とのモル比(C/A)は、重合速度およびポリマー着色の観点から好ましい範囲である。このモル比が1.8より小さいと重合度が上がりやすく好ましくない。また、2.2より大きいと得られるポリマーの着色が激しくなるので好ましくない。特に好ましいモル比は、1.85 ≤ C/A ≤ 2.15の範囲である。

【0070】 本発明の方法では、重合反応温度の初期は比較的低温とし、これを徐々に昇温して最終的に上記最終到達温度にすることが好ましい。この際の初期重合反応の重合温度は、好ましくは170～370℃である。この重合反応は常圧下もしくは減圧下で実施されるが、初期重合反応時は常圧、あるいは弱真空とし、徐々に減圧とすることが好ましい。また、常圧時には反応系は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下とすることが好ましい。

【0071】 さらに本発明の方法では、熔融重合する際の最終到達温度を270以上370℃以下、圧力を1Pa以上200Pa以下に保ち、最終到達温度での保持時間を3時間以内とするのが好ましく採用される。最終到達温度が270℃より低いとポリマーの熔融粘度が高くなるため高重合度のポリマーを得ることができず好ましくない。また370℃よりも高いと、ポリマーの重合度

(9)

が上がる前に150℃、0.13Pa下で60分間熱処理した後のポリマー1gの、 g 値が2.0032のラジカル量が 5.0×10^{16} spinsを越え、色彩が著しく低下し好ましくない。また圧力が200Paをこえると重合速度が遅くなりやすく、1Pa未満では圧力を調整する機器が高価となるため経済的に現実的でなくいずれも好ましくない。また、最終到達温度が270~370℃の範囲にあっても、保持時間を3時間以上にと、やはり熱処理した後のポリマー1g内のラジカル量が 5.0×10^{16} spinsを越えてしまい好ましくない。色彩の非常に優れたポリマーを得るためには、最終到達温度を280~360℃、さらに好ましくは290~320℃とし、保持時間を2.5時間以内とすることが好ましい。上述の方法により、請求項1記載の全芳香族ポリエステルを得ることができる。

【0072】なお本発明の方法では、上記各成分

(a)、(b)および(c)を反応の当初から同時に反応容器に仕込むのが好ましいが、モル当量分のジアリールカーボネートを反応開始から数回に分けて反応容器に導入することも可能である。

【0073】上述のごとき本発明の方法により得られる全芳香族ポリエステルは、非晶性ポリマーであり、これを用いて例えば射出成形法等の熔融成形法により透明な成形品を得ることができる。そして、本発明の方法により得られるポリマーが非晶性であることは、例えばDSCによりその融点を得られない等から確認することができる。

【0074】上記の全芳香族ポリエステルは、その製造時あるいは製造後、必要に応じて安定剤、着色剤、顔料、滑剤等の各種添加剤を添加しても差し支えない。

【0075】

【発明の効果】以上のような本発明の方法によれば、耐熱性、靱性、機械的特性さらに色調に優れた非晶性全芳香族ポリエステルを、あらかじめ芳香族ジカルボン酸または芳香族ジオールをエステル化することなく、直接芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールから、安価な熔融重合プロセスにより、高反応速度でかつ昇華物がほとんど生じることなく得ることができる。

【0076】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳述するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお例中の「部」は特に断らない限り「重量部」を意味する。また還元粘度は、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶媒(重量比60/40)中、濃度1.2g/100mlで温度35℃で測定した値であり、ポリマーのガラス転移温度はDSCを用い、10℃/分の昇温速度にて測定した値である。ポリマー1g内のラジカル量は電子スピン共鳴分光装置(BRUKER ESP300E)を用い、粉末状のポリマーをサンプル管に入れ、サンプル管内で熱処理を行

った後、 1.0×10^{-4} モル%DPPH(1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル)のベンゼン溶液を標準に用い室温で評価した。また、ポリマー内のラジカルの g 値は、測定試料と吸収が重ならないMgOで希釈した Mn^{2+} の g 値($g_s=2.034$)を用い、以下の式から評価した。

$$g = g_s + g_s \delta H / H_s$$

[ここで、 H_s は $g_s=2.034$ での吸収磁場を、 δH は H_s 値から測定試料の中心吸収磁場(H_0)を差し引いた値である。] ポリマー0.1gをジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度はUV-Vis分光器(SHIMADZU製 UV-2400PC)を用い評価した。

【0077】[実施例1] テレフタル酸33.2部、イソフタル酸33.2部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称:ビスフェノールA)91.2部、ジフェニルカーボネート171.2部、4-ジメチルアミノピリジン0.049部、炭酸カリウム0.015部および酸化ゲルマニウム0.0005部を、攪拌装置および窒素導入口を備えた真空留出系を有する反応容器に入れ、200℃で反応を開始した。30分後、220℃に昇温し、同温度にてフェノールの留出を確認した後、系内を徐々に減圧した。反応開始から3時間後、原料が均一に溶解していることを確認した。

【0078】その後さらに、昇温、減圧し、反応開始から5時間後、系内の最終到達温度を300℃、圧力を66.7Paとした。同条件下にて1時間重合を行い、非晶性の全芳香族ポリエステルを得た。

【0079】このとき昇華物はほとんど生じなかった。得られたポリマーは無色に若干黄色味がかった透明であり、全ラジカル量は 1.2×10^{16} spins/gであった。また150℃、0.13Pa下で60分間熱処理した後のポリマー1g内のラジカル量は 0.52×10^{16} spins、ラジカルの g 値は2.0032であり、ポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度は0.02であった。このポリマーの還元粘度は0.64、ガラス転移温度は191℃であった。

【0080】[実施例2] 炭酸カリウムの代わりにジ-n-ブチルスズジアセテートを0.013部を用い、最終到達温度320℃、圧力66.7Pa下にて1時間重合を行った以外は、実施例1と同様に反応を行い、非晶性全芳香族ポリエステルを得た。

【0081】このとき昇華物はほとんど生じなかった。得られたポリマーは淡黄色透明であり、全ラジカル量は 1.6×10^{16} spins/gであった。また150℃、0.13Pa下で60分間熱処理した後のポリマー1g内のラジカル量は 1.08×10^{16} spins、ラジカルの g 値は2.0032であり、ポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nm

の吸光度は0.03であった。このポリマーの還元粘度は0.61、ガラス転移温度は190℃であった。

【0082】〔実施例3〕炭酸カリウムの代わりにジ-n-ブチルスズジアセテートを0.013部を用い、最終到達温度320℃、圧力66.7Pa下で2時間重合を行った以外は、実施例1と同様に反応を行い、非晶性全芳香族ポリエステルを得た。

【0083】このとき昇華物はほとんど生じなかった。得られたポリマーは淡黄色透明であり、全ラジカル量は 3.9×10^{16} spins/gであった。また150℃、0.13Pa下で60分間熱処理した後のポリマー1g内のラジカル量は 1.63×10^{16} spins、ラジカルのg値は2.0032であり、ポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度は0.04であった。このポリマーの還元粘度は0.72、ガラス転移温度は193℃であった。

【0084】〔実施例4〕テレフタル酸33.2部、イソフタル酸33.2部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称:ビスフェノールA)109.4部、ジフェニルカーボネート188.3部、4-ジメチルアミノピリジン0.049部および酸化ゲルマニウム0.0005部を、攪拌装置および窒素導入口を備えた真空留出系を有する反応容器に入れ、200℃で反応を開始した。30分後、220℃に昇温し、同温度にてフェノールの留出を確認した後、系内を徐々に減圧した。反応開始から3時間後、原料が均一に溶解していることを確認した。

【0085】その後さらに昇温、減圧し、反応開始から5時間後、系内の最終到達温度を300℃、圧力を66.7Paとした。同条件下にて0.5時間重合を行い、非晶性の全芳香族ポリエステルを得た。

【0086】このとき昇華物はほとんど生じなかった。得られたポリマーは無色に若干黄色味がかった透明であり、全ラジカル量は 2.1×10^{16} spins/gであった。また150℃、0.13Pa下で60分間熱処理したポリマー1g内のラジカル量は 0.54×10^{16} spins、ラジカルのg値は2.0032であり、ポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度は0.02であった。このポリマーの還元粘度は0.64、ガラス転移温度は188℃であった。

【0087】〔比較例1〕炭酸カリウムの代わりにジ-n-ブチルスズジアセテートを0.007部を用い、最終到達温度320℃、圧力66.7Pa下にて4時間重合を行った以外は、実施例1と同様に反応を行い、非晶性全芳香族ポリエステルを得た。

【0088】このとき昇華物はほとんど生じなかった。得られたポリマーは濃黄色透明であり、全ラジカル量は 1.5×10^{17} spins/gであった。また150℃、0.13Pa下で60分間熱処理したポリマー1g

内のラジカル量は 5.6×10^{16} spins、ラジカルのg値は2.0037であり、ポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度は0.15であった。このポリマーの還元粘度は0.63、ガラス転移温度は190℃であった。

【0089】〔比較例2〕炭酸カリウムの代わりにジ-n-ブチルスズジアセテートを0.007部を用い、最終到達温度320℃、圧力66.7Pa下にて1時間重合を行った後、同温度、窒素雰囲気下で3時間攪拌した以外は、実施例1と同様に反応を行い、非晶性全芳香族ポリエステルを得た。

【0090】このとき昇華物はほとんど生じなかった。得られたポリマーは濃黄色透明であり、全ラジカル量は 1.2×10^{17} spins/gであった。また150℃、0.13Pa下で60分間熱処理したポリマー1g内のラジカル量は 5.1×10^{16} spins、ラジカルのg値は2.0032であり、ポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度は0.13であった。このポリマーの還元粘度は0.59、ガラス転移温度は189℃であった。

【0091】〔比較例3〕炭酸カリウムの代わりにジ-n-ブチルスズジアセテートを0.007部を用い、最終到達温度320℃、圧力66.7Pa下にて1時間重合を行った後、同温度、大気下で3時間攪拌した以外は、実施例1と同様に反応を行い、非晶性全芳香族ポリエステルを得た。

【0092】このとき昇華物はほとんど生じなかった。得られたポリマーは濃茶色透明であり、全ラジカル量は 9.1×10^{17} spins/gであった。また150℃、0.13Pa下で60分間熱処理したポリマー1g内のラジカル量は 7.2×10^{16} spins、ラジカルのg値は2.0041であり、ポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度は0.17であった。このポリマーの還元粘度は0.43、ガラス転移温度は175℃であった。

【0093】〔比較例4〕炭酸カリウムの代わりにジ-n-ブチルスズジアセテートを0.007部を用い、最終到達温度380℃、圧力66.7Pa下にて2時間重合を行った以外は、実施例1と同様に反応を行い、非晶性全芳香族ポリエステルを得た。

【0094】このとき昇華物はほとんど生じなかった。得られたポリマーは濃黄色透明であり、全ラジカル量は 1.6×10^{17} spins/gであった。また150℃、0.13Pa下で60分間熱処理したポリマー1g内のラジカル量は 6.4×10^{16} spins、ラジカルのg値は2.0032であり、ポリマー0.1gを5mlのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度は0.16であった。このポリマーの還元粘度は0.72、ガラス転移温度は190℃であった。

【0095】〔比較例5〕酸化ゲルマニウム0.000

(11)

5部を用いなかった以外は、実施例1と同様に反応を行い、非晶性全芳香族ポリエステルを得た。

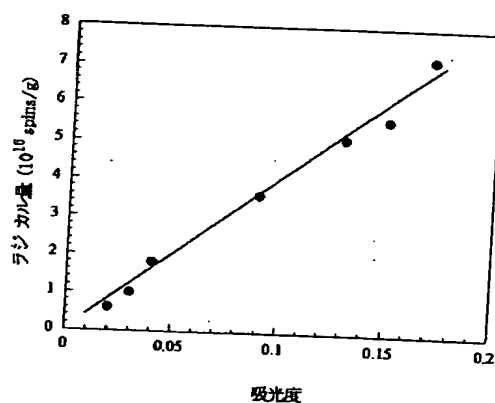
【0096】このとき昇華物はほとんど生じなかった。得られたポリマーは淡黄色透明であり、全ラジカル量は $5.6 \times 10^{16} \text{ spins/g}$ であった。また 150°C 、 0.13 Pa 下で60分間熱処理したポリマー1g内のラジカル量は $5.1 \times 10^{16} \text{ spins}$ 、ラジカルのg値は2.0037であり、ポリマー0.1gを5m

lのジクロロメタンに溶かした溶液の400nmの吸光度は0.13であった。このポリマーの還元粘度は0.68、ガラス転移温度は 191°C であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は熱処理後のポリマー内のラジカル量とポリマーのジクロロメタン溶液の400nmの吸光度の関係を表したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石渡 豊明

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社
会社岩国研究センター内

(72)発明者 松村 俊一

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社
会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 4J029 AA06 AB01 AC01 AD01 AD07
AD08 BB13A BD09A CB05A
CB06A CB07A CB10A CC06A
CF08 CH02 DB12 HC05B
JC231 JF361 KB02